



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/00, A23L 1/226, A24B 15/34</b>		<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/07771</b>
			(43) Date de publication internationale: 6 mars 1997 (06.03.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01333 (22) Date de dépôt international: 29 août 1996 (29.08.96) (30) Données relatives à la priorité: 08/520,399      29 août 1995 (29.08.95)      US 08/629,598      9 avril 1996 (09.04.96)      US 08/701,141      21 août 1996 (21.08.96)      US (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): V. MANE FILS S.A. [FR/FR]; 620, route de Grasse, F-06620 Le Bar-sur-Loup (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MANE, Jean [FR/FR]; Domaine de Saint-Mathieu, 290, route de Saint-Mathieu, F-06130 Grasse (FR). PONGE, Jean-Louis [FR/FR]; Les Bois-Mures, Cottage 302, Boulevard E.-Rouquier, F-06130 Grasse (FR). (74) Mandataires: BOULINGUIEZ, Didier etc.; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR).		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.          Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: REFRESHING COMPOSITIONS			
(54) Titre: COMPOSITIONS RAFRAICHISSANTES			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to refreshing compositions, flavouring compositions and ingestible and topical compositions containing at least a refreshing compound selected amongst monomenthyl succinate, alkaline metal salts of monomenthyl succinate, alkaline-earth metal salts of monomenthyl succinate and mixtures thereof. Said compositions provide a durable, bitterness-free, pleasant and refreshing effect, and said refreshing feel is different from that of other known refreshing agents. Consequently, a complementary or synergic effect can be obtained by combination with other refreshing agents. Furthermore, the succinate-based refreshing compounds according to the invention provide for an increase of alcohol feel in alcoholic drinks. Finally, the succinate-based refreshing compounds provide a refreshing taste when they are applied to filters, combustible papers and sheets for wrapping tobacco products for smoking and when they are incorporated into tobacco products for chewing or snuffing.</p>			
(57) Abrégé			
<p>L'invention concerne des compositions rafraîchissantes, des compositions aromatisantes et des compositions ingestibles et topiques contenant au moins un composé rafraîchissant choisi parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate et leurs mélanges. Ces compositions procurent un effet rafraîchissant agréable, de longue durée sans amertume et l'effet rafraîchissant se manifeste différemment de celui des autres agents rafraîchissants connus. De ce fait, un effet complémentaire ou synergique peut être obtenu par combinaison avec d'autres agents rafraîchissants. En outre, les composés rafraîchissants à base de succinate conformes à l'invention permettent d'augmenter la sensation d'alcool dans les boissons alcooliques. Enfin, les composés rafraîchissants à base de succinate procurent un goût rafraîchissant quand ils sont appliqués aux filtres, aux papiers combustibles, et aux feuilles d'enrobage des produits de tabac à fumer et quand ils sont incorporés dans les produits de tabac à mâcher ou à priser.</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## COMPOSITIONS RAFRAÎCHISSANTES

La présente invention se rapporte à des compositions rafraîchissantes ayant une perception de fraîcheur unique qui procure à l'utilisateur un effet de rafraîchissement plaisant sans aucune marque d'amertume. L'invention se rapporte également à des produits contenant un ou plusieurs composés rafraîchissants.

Plusieurs composés sont connus pour fournir une sensation de fraîcheur lorsqu'ils sont ingérés ou mis en contact avec le corps. Il est évident que le menthol agit sur les récepteurs de froid aux extrémités nerveuses afin de provoquer cet effet de fraîcheur. Etant donné que le menthol présente une forte odeur de menthe et une grande volatilité relative, plusieurs autres composés rafraîchissants furent développés et cités dans la littérature technique comme aromatisants ou odorants dans diverses compositions topiques et ingestibles. Par exemple, le brevet américain n° 5,009,893 propose l'utilisation du menthol en combinaison avec des composés N-substitué-p-menthane carboxamide comme compositions rafraîchissantes dans les produits comestibles.

La demande de brevet internationale n° WO93/23005 propose des compositions rafraîchissantes pour produits topiques ou comestibles qui comprennent un cétal et un rafraîchissant secondaire qui peut être choisi parmi le menthol, les carboxamides et leurs mélanges. Plusieurs autres références y sont mentionnées qui décrivent des composés ayant une saveur ou un arôme semblables au menthol, incluant le menthyl carbinol, les saccharides esters de menthol et plusieurs amides. De même le 2,3-p-menthane diol a été décrit

comme ayant un goût rafraîchissant aigu.

La demande de brevet allemand 2 339 661 décrit des compositions aromatiques qui incluent le menthol ou des esters de menthol et d'acides carboxyliques hétérocycliques. L'ester préféré est l'ester de l'acide menthyl-2-pyrrolidone-5-carboxylique.

La demande de brevet allemand 26 08 226 décrit une composition qui présente un effet rafraîchissant physiologique. Les composés rafraîchissants décrits incluent des esters de menthol et d'acides hydroxycarboxyliques naturels ayant de 2 à 6 atomes de carbone qui sont estérifiés avec un groupe alkyle en C1-C4. L'acétate de menthyle et le lactate de menthyle constituent les composés rafraîchissants préférés de ce document. Enfin, un autre composé rafraîchissant commercialement disponible est le 3-menthoxypropane-1,2 diol.

Par conséquent, plusieurs composés sont connus qui procurent des propriétés rafraîchissantes (ou réfrigérantes ou refroidissantes) et qui sont utiles dans une large gamme de produits. Cependant, il existe encore un besoin de disposer de compositions rafraîchissantes ayant un effet rafraîchissant et/ou une perception de goût améliorés. Ainsi, un objet de la présente invention est de fournir des compositions rafraîchissantes améliorées.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions rafraîchissantes ayant une sensation rafraîchissante et une perception de goût uniques.

Un autre objet de la présente invention est de fournir des compositions rafraîchissantes incluant deux ou plus agents rafraîchissants qui procurent une sensation

rafraîchissante et une perception de goût complémentaires.

Un autre objet de la présente invention est de fournir une nouvelle composition rafraîchissante qui utilise un rafraîchissant non-toxique ayant une sensation de fraîcheur unique et une perception de goût unique.

Selon un premier aspect, la présente invention se rapporte à une composition sélectionnée parmi les produits topiques, les produits de soin oral, les produits de soin nasal, les produits de toilette, les produits ingestibles, les chewing-gums et les produits à fumer, le tabac à mâcher, les chiques et les produits de tabac à priser et à chiquer, qui incluent un produit de base et une quantité efficace d'un composé rafraîchissant choisi parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate et les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate.

Selon un deuxième aspect, la présente invention se rapporte à une composition incluant un rafraîchissant choisi parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate et les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate formulés avec un diluant choisi parmi les aromatisants, les sirops sucrants ou édulcorants, les sirops aromatisants, les huiles aromatisantes et les huiles d'herbes.

La présente invention concerne également des compositions rafraîchissantes qui contiennent un rafraîchissant primaire sélectionné parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins de monomenthyl succinate et les sels de métaux alcalino-terreux de monomenthyl succinate, et au moins un composant rafraîchissant secondaire.

Le monomenthyl succinate est un composé connu ayant la référence Chemical Abstracts n° 77341-67-4. Il a été utilisé, par exemple, dans le tabac à fumer tel que décrit dans le brevet américain n° 3,111,127. En particulier, ce  
5 brevet décrit un tabac à fumer qui incorpore un monoester de menthol synthétique ou naturel et d'un acide polycarboxylique aromatique ou aliphatique saturé ou insaturé ou d'un analogue substitué d'un tel acide. Ces produits de tabac furent évalués et observés comme brûlant de façon plus lente à feu  
10 latent qu'un produit témoin comparable, comme ayant une fermeté accrue, et comme nécessitant plus de bouffées sous un régime de fumée contrôlée. En outre, il s'est avéré que lorsqu'ils étaient testés du point de vue organoleptique, ces produits produisaient une fumée ayant un goût plaisant et  
15 rafraîchissant et la caractéristique aromatique du menthol. Parmi les esters d'acides polycarboxyliques sont mentionnés l'ester d'acide méthylsuccinique, le mono menthylsuccinate, le monomenthyl- $\alpha$ - $\alpha$ -diméthylsuccinate et le mono menthol-menthylsuccinate.

20 L'article intitulé "A molecular Approach to Flavor Synthesis. I .Menthol Esters of Varying Size and Polarity" Jabloner, H et Dunbar, B. I., J. of Polymer Science, vol. 18, page 2933-40 (1980) décrit une méthode pour la synthèse du monomenthyl succinate ainsi que du monomenthyl succinate de  
25 sodium et d'autres esters de menthol dérivés du monomenthyl succinate. Des solutions à 5 % en poids de plusieurs de ces esters de menthol dans des huiles minérales ou dans l'eau ont été testés par un jury de neuf dégustateurs. 5 % du dimenthyl succinate dans l'huile minérale a été jugé inodore et sans  
30 goût, 5 % du monomenthyl succinate de sodium dans l'eau a été

trouvé exécrable et amer, et le monomenthyl succinate lui-même n'a pas été goûté.

Il a été trouvé que, de façon surprenante et inattendue, le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate et les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate utilisés dans une gamme de produits ingestibles et topiques à de basses concentrations allant jusqu'à 1 % en poids, donnaient un effet rafraîchissant de longue durée, plaisant, plutôt que le goût amer et exécrable observé par le jury de dégustateurs dans l'article de Jabloner.

La présente invention concerne une composition finie choisie parmi les produits topiques, les produits de soin oral, les produits de soin nasal, les produits de toilette, les produits ingestibles, les chewing-gums, le tabac à mâcher, les chiques et les produits de tabac à priser et à chiquer, et les produits de tabac à fumer qui incluent un produit de base et une quantité efficace de composés rafraîchissants sélectionnés parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate et les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate (ci-après désignés collectivement par le terme "composés rafraîchissants à base de succinate").

De préférence, le rafraîchissant utilisé dans les compositions de la présente invention est sélectionné parmi le monomenthyl succinate, le monomenthyl succinate de sodium, le monomenthyl succinate de potassium, le monomenthyl succinate de lithium, le monomenthyl succinate de calcium, le monomenthyl succinate de magnésium et le monomenthyl succinate de baryum, ainsi que leurs mélanges.

Il a été trouvé que de façon surprenante ces composés rafraîchissants à base de succinate, quand ils sont utilisés à des concentrations basses allant jusqu'à 1 % en poids par rapport au poids total de la composition finie dans laquelle ils sont incorporés, procurent un effet rafraîchissant plaisant et/ou de longue durée sans l'amertume qui aurait dû être observée si l'on en croit l'art antérieur. De plus, à des concentrations allant jusqu'à 1 % en poids, les composés rafraîchissants à base de succinate ne développent pas un goût accentué de menthe dans la bouche ou dans la gorge comme le font les autres rafraîchissants tels que le menthol.

Les composés rafraîchissants à base de succinate selon la présente invention procurent également, quand ils sont ingérés, un effet rafraîchissant dans une région différente de la bouche ou de la gorge que, par exemple, le menthol ou les composés rafraîchissants à base de carboxamide. Il en résulte que les composés rafraîchissants à base de succinate selon la présente invention fournissent un effet rafraîchissant complémentaire ou synergique quand ils sont combinés avec au moins un composé rafraîchissant secondaire.

En outre, les composés rafraîchissants à base de succinate conformes à la présente invention augmentent la sensation gustative de l'alcool dans les boissons alcooliques. De ce fait, les boissons alcooliques comprenant les composés rafraîchissants à base de succinate selon la présente invention sont perçus comme s'ils avaient un contenu en alcool plus élevé que les boissons alcooliques aussi fortes ne comportant pas le composé rafraîchissant à base de succinate. Le choix du composé rafraîchissant à base de



succinate pour une utilisation dans une composition rafraîchissante dépendra, dans une certaine mesure, des caractéristiques de solubilité qui sont désirées. Par exemple, le monomenthyl succinate est à peine soluble dans l'eau et plus soluble dans l'huile. Par conséquent, le monomenthyl succinate est particulièrement adapté dans des environnements où la solubilité dans l'huile est avantageuse, bien que le monomenthyl succinate puisse être utilisé dans des environnements aqueux si une concentration inférieure à la limite de solubilité dans l'eau est utilisée. Les sels de métaux alcalins et alcalino-terreux du monomenthyl succinate sont substantiellement plus solubles dans l'eau et, de ce fait, sont plus utiles dans des produits où la solubilité dans l'eau est avantageuse.

Les compositions finies dans lesquelles les composés rafraîchissants à base de succinate peuvent être utilisés incluent une grande variété de compositions ingestibles et de compositions topiques pour application au corps humain ou animal. Les compositions ingestibles comprennent les aliments pour consommation humaine ou animale, les boissons et les autres compositions ingérées oralement pour humains ou animaux telles que les médicaments, les produits antacides et les laxatifs, de même que les compositions de chewing-gums. Les compositions topiques comprennent une grande variété de compositions pour application aux hommes ou aux animaux telles que les articles de toilette, les produits de soins oraux, les produits de soin nasal, les lotions, les huiles et les pommades. Les produits de tabac comprennent le tabac à mâcher, les chiques, le tabac à priser, ainsi que les filtres, les papiers combustibles et les feuilles d'enrobage

utilisées dans les produits de tabac à fumer.

En formulant les compositions de la présente invention, le composé rafraîchissant peut être utilisé sous la forme d'une composition rafraîchissante, d'une composition aromatisante et/ou le composé rafraîchissant, la composition  
5 rafraîchissante ou la composition aromatisante peuvent être incorporés dans un matériau support qui peut être inerte ou qui peut contenir d'autres ingrédients actifs de la composition finie. Une grande variété de matériaux supports  
10 peut être utilisée comprenant, par exemple, des solvants polaires, des huiles, des graisses, des solides finement divisés, des maltodextrines, des cyclodextrines, des gommes, des résines naturelles ou synthétiques et n'importe quel autre matériau support connu pour compositions  
15 rafraîchissantes ou aromatisantes.

Les compositions ingestibles conformes à la présente invention comprennent, sans qu'il n'y ait de limitation, les boissons alcooliques et non alcooliques, les compositions de confiserie incluant les comprimés de confiserie, les bonbons  
20 durs au sucre cuit, les chewing-gums, les bonbons à base de pectine, les bonbons à mâcher, les bonbons fourrés à la crème et les fondants, les boissons carbonatées, les mélanges en poudre pour boissons, les boissons distillées, les boissons alcooliques, les boissons non alcooliques, les eaux  
25 minérales, les produits de boulangerie, les produits laitiers, les glaces aux fruits, les confitures, les gelées, les produits à base de gélatine, les puddings et les produits alimentaires pour animaux.

Les bonbons sans sucre constituent un autre type de  
30 composition ingestible conforme à la présente invention. Les

bonbons sans sucre ont typiquement des points d'ébullition plus élevés que les bonbons correspondants à base de sucre et donc tout produit aromatisant qui leur est ajouté doit être stable à des températures plus élevées de façon à pouvoir être ajouté avec succès au bonbons sans sucre. Les bonbons sans sucre peuvent inclure les bonbons durs au sucre cuit, les bonbons à base de pectine, les bonbons à mâcher et les bonbons fourrés. De plus, les chewing-gums sans sucre peuvent être fabriqués conformément à la présente invention.

La quantité de composition rafraîchissante à incorporer dans les bonbons sans sucre et/ou les gommes sans sucre est la même que celle qui serait utilisée pour les bonbons ou les gommes correspondantes à base de sucre.

Les compositions topiques de la présente invention incluent, notamment, les articles de toilette tels que les crèmes pour visage, les poudres de talc, les huiles pour cheveux, les shampoings, les sels et huiles de bain, les savons de toilette, les eaux de Cologne, les antitranspirants, les eaux de toilette, les parfums, les lotions et les crèmes de rasage, les savons, les crèmes, les dentifrices, les bains de bouche, les lotions capillaires et autres produits similaires.

Les composés rafraîchissants à base de succinate selon la présente invention peuvent également être incorporés dans des médicaments ingestibles ou topiques tels que les produits contre la toux, les antacides, les pastilles, les anti-irritants, les pommades, les lotions, les produits analgésiques oraux et les autres produits similaires. En outre, d'autres compositions telles que les adhésifs pour une gamme d'utilisation où la perception de goût est importante

peuvent incorporer des compositions rafraîchissantes et aromatisantes conformes à la présente invention.

Les composés rafraîchissants à base de succinate sont incorporés dans divers produits du tabac en conformité avec la présente invention. Selon une première réalisation, les composés rafraîchissants à base de succinate sont incorporés dans le tabac à mâcher, les chiques ou le tabac à chiquer. Selon une autre réalisation, les composés rafraîchissants à base de succinate sont associés avec les produits de tabac à fumer soit en incorporant les composés rafraîchissants à base de succinate dans le papier combustible, la feuille d'enrobage ou le filtre des produits de tabac à fumer ou en appliquant les compositions rafraîchissantes à base de succinate à la surface du papier combustible de la feuille d'enrobage et/ou du filtre des produits de tabac à fumer.

Par produits de tabac, on entend les produits tels que les cigarettes, les cigares, le tabac à mâcher, les chiques, le tabac à chiquer, le tabac à priser, qui incluent comme composant le tabac ou un produit dérivé du tabac. Par exemple les cigarettes à la girofle et les cigares ainsi que les tabacs à mâcher aromatisés et les produits analogues sont inclus dans le domaine des produits de tabac dans le cadre de la présente invention. La chique est une forme de tabac à chiquer qui est placée dans la bouche, soit sous forme d'une boulette faite à la main, soit sous la forme de produit contenu dans un sachet de papier à haute porosité.

Les composés rafraîchissants à base de succinate selon la présente invention procurent un arrière-goût rafraîchissant quand ils sont utilisés dans certains produits de tabac. En outre, quand ils sont utilisés en combinaison

avec un composé tel que le menthol, les composés rafraîchissants à base de succinate procurent un effet rafraîchissant complémentaire sans augmenter de façon indésirable le goût de menthe du menthol.

5            Dans la confection des produits de tabac de la présente invention, le composé rafraîchissant peut être utilisé sous la forme d'une composition rafraîchissante ou le composé rafraîchissant ou la composition peuvent être incorporés dans un matériau support qui peut être inerte ou  
10           qui peut contenir d'autre ingrédients actifs de la composition finie. Une grande variété de matériaux supports peut être employée incluant, par exemple, les solvants polaires, les huiles, les graisses, les solides finement divisés, les maltodextrines, les cyclodextrines, les gommes,  
15           les résines et n'importe quel autre matériau support connu pour de telles compositions.

            La quantité de composition rafraîchissante incorporée dans chacun des produits de tabac de la présente invention variera selon le composé particulier, le degré d'effet  
20           rafraîchissant voulu et la force des autres rafraîchissants dans la composition. Typiquement, le composé rafraîchissant à base de succinate représentera de 0,01 à 0,5 % en poids du produit de tabac. De préférence, le composé rafraîchissant à base de succinate représentera de 0,02 à 0,3 % en poids par  
25           rapport au poids total du produit de tabac.

            Les composés rafraîchissants à base de succinate sont appliqués directement au tabac de n'importe quelle manière conventionnelle telle que pulvérisation, brossage ou  
            injection, par exemple. Quand ils sont appliqués au papier  
30           combustible, à la feuille d'enrobage ou au filtre des

produits de tabac à fumer, les composés rafraîchissants à base de succinate peuvent être pulvérisés ou déposés à la brosse, ou, dans le cas des filtres, peuvent être injectés dans les filtres. N'importe quel autre moyen adéquat peut être utilisé.

La présente invention concerne également les produits de tabac incluant une combinaison d'un agent rafraîchissant primaire choisi parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate et leurs mélanges, avec au moins un composé rafraîchissant secondaire. Généralement, la teneur en composés rafraîchissants secondaires dans les produits de tabac selon la présente invention est d'environ 10 % en poids à environ 700 % en poids, de préférence d'environ 20 % en poids à environ 650 % en poids, et plus préférentiellement encore d'environ 30 % en poids à environ 500 % en poids, par rapport au poids d'agent rafraîchissant primaire.

D'autres compositions préférées qui incorporent le rafraîchissant à base de succinate selon la présente invention sont des comprimés de confiserie, des bonbons durs aux sucres cuits, des chewing-gums, des bonbons à mâcher, des bonbons à base de pectine, des bonbons fourrés, des fondants, des pâtes dentifrice, des produits de rinçage pour la bouche, des rafraîchissants d'haleine, des boissons alcooliques et non alcooliques, des boissons carbonatées et des mélanges secs pour boissons.

La quantité de composition rafraîchissante incorporée dans chacune de ces compositions finies variera selon le composé particulier, le degré d'effet rafraîchissant désiré

et la force des autres aromatisants dans la composition. Généralement, le composé rafraîchissant à base de succinate représentera de 0,001 à 1,0 % en poids de la composition finie. De préférence, le composé rafraîchissant à base de succinate représentera de 0,005 à 0,5 % en poids, par rapport au poids total de la composition finie.

Selon un second aspect, la présente invention concerne une composition aromatisante incluant un rafraîchissant à base de succinate et un diluant choisi parmi les produits aromatisants. Cette composition est particulièrement utile comme composition aromatisante dans diverses compositions ingestibles et/ou diverses compositions destinées à entrer en contact avec le corps humain ou animal.

Les aromatisants peuvent être choisis parmi les arômes ou parfums de fruits tels que l'arôme de fraise, les huiles d'herbes telles que l'huile d'eucalyptus, l'huile de menthe poivrée, l'huile de menthe verte, ou d'autres arômes connus ou d'huiles aromatisantes utilisés de façon conventionnelle dans les compositions ingestibles et les compositions destinées à entrer en contact avec les corps humains ou animaux, incluant des arômes tels que les sirops aromatisants tels que le sirop de sorbitol ou d'autres sirops sucrants ou aromatisants.

Ces compositions aromatisantes peuvent être diluées de façon optionnelle avec un solvant polaire tel que, par exemple, l'alcool éthylique, l'acétate d'éthyle, le propylène glycol, l'alcool isopropylique et la glycérine. Le solvant agit comme matériau support qui aide à incorporer la composition aromatisante dans le produit. Le diluant peut éventuellement comprendre un ou plusieurs composés

conventionnels additionnels sélectionnés dans le groupe des colorants, lubrifiants, épaississants, émulsifiants, plastifiants et agents encapsulants tels que les gommes, les amidons, les dextrines et les cyclodextrines.

5 Généralement, la composition aromatisante comprendra de 1 à 80 % en poids de composé rafraîchissant à base de succinate et de 20 à 99 % en poids de diluant aromatisant et de solvant polaire optionnel. Les compositions aromatisantes préférées comprennent de 5 à 50 % en poids de composé  
10 rafraîchissant à base de succinate et de 50 à 95 % en poids de diluant aromatisant et de solvant polaire optionnel.

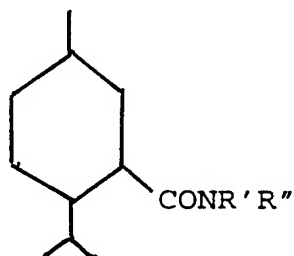
La présente invention est également relative à une combinaison d'agents rafraîchissants primaires choisis parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du  
15 monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate et leurs mélanges, avec au moins un composé rafraîchissant secondaire.

Les composés rafraîchissants secondaires qui peuvent être utilisés en combinaison avec le produit rafraîchissant  
20 primaire de la présente invention incluent le menthol, les carboxamides, les cétales, l'acétate de menthyle, le lactate de menthyle, le 3-menthoxypropane-1,2 diol et leurs mélanges. Les compositions rafraîchissantes à base de carboxamides et de cétales sont connues dans l'art antérieur et peuvent être  
25 trouvées, par exemple, dans le brevet US n° 5,009,893 et la demande de brevet internationale n° WO-93/23005, dont les descriptions sont incorporées par référence. Les rafraîchissants secondaires restants sont des agents rafraîchissants connus, dont certains sont disponibles  
30 commercialement.



Plus particulièrement, les produits rafraîchissants secondaires à base de carboxamide sont sélectionnés parmi les N-substitué-p-menthane-3-carboxamides de formule :

5



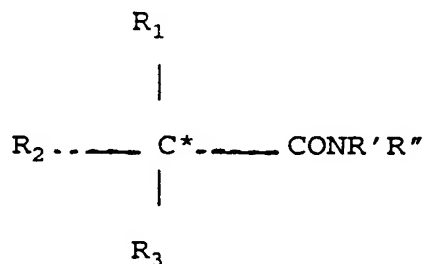
10

dans laquelle R', quand il est pris séparément, représente l'hydrogène ou un radical aliphatique contenant jusqu'à 25 atomes de carbone ; R'', quand il est pris séparément, représente le radical hydroxy ou un radical aliphatique contenant jusqu'à 25 atomes de carbone, à condition que quand R' est l'hydrogène, R'' peut également être un radical aryle ayant jusqu'à 10 atomes de carbone, choisi dans les radicaux phényl substitué, phényl alkyle, phényl alkyle substitué, naphtyl, naphtyl substitué et pyrydyl ; et R' et R'' quand ils sont pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, représentent un groupe cyclique ou hétérocyclique ayant jusqu'à 25 atomes de carbone ; les carboxamides acycliques tertiaires et secondaires de formule :

15

20

25

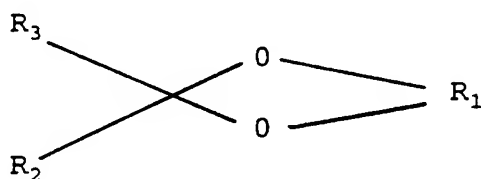


30

dans laquelle R' et R'', quand ils sont pris séparément, sont chacun d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ou un

hydroxyalkyle en  $C_1-C_8$  et fournissent un total d'au plus 8 atomes de carbone, avec la condition que quand  $R'$  est l'hydrogène,  $R''$  peut également être un groupe alkylcarboxyalkyle ayant jusqu'à 6 atomes de carbone ;  $R'$  et  $R''$ , quand ils sont pris ensemble représentent un groupe alkylène ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, les extrémités opposées de ce groupe étant attachées à l'atome d'azote du groupe amide de façon à former un hétérocycle azoté dont la chaîne carbonée peut éventuellement être interrompue par l'oxygène ;  $R_1$  est l'hydrogène ou un groupe alkyle  $C_1-C_5$  ; et  $R_2$  et  $R_3$  sont chacun un groupe alkyle  $C_1-C_5$  ; avec les conditions que (i)  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  ensemble fournissent un total d'au moins 5 atomes de carbone, de préférence de 5 à 10 atomes de carbone ; et (ii) quand  $R_1$  est l'hydrogène,  $R_2$  est un groupe alkyle  $C_2-C_5$  et  $R_3$  est un groupe alkyle  $C_2-C_5$  et au moins l'un des groupes  $R_2$  et  $R_3$  est branché, de préférence dans une position  $\alpha$  ou  $\beta$  relativement à l'atome de carbone marqué (\*) dans la formule, ainsi que leurs mélanges.

Les compositions rafraîchissantes à base de cétal peuvent être représentées par la formule



dans laquelle  $R_1$  représente un radical alkylène  $C_2-C_6$  ayant au moins un, mais pas plus de trois groupe(s) hydroxyle, et soit  $R_2$  et  $R_3$  indépendamment l'un de l'autre représentent un groupe alkyle  $C_1-C_{10}$  qui est éventuellement substitué par un à trois radicaux choisis dans le groupe comprenant les

groupes hydroxyle, amino et halogène, les cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, de préférence le cyclohexyle, et un aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, de préférence le phényle, avec la condition que le total des atomes de carbone de R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> n'est pas inférieur à 3, où R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> ensemble représentent un radical alkylène qui, ensemble avec l'atome de carbone qui porte les radicaux R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, forme un noyau à 5-7 atomes, éventuellement substitué par des groupes alkyle C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

Les quantités relatives des rafraîchissants primaires et secondaires dans la composition de la présente invention peuvent être variées sur une large gamme de compositions, selon l'arôme particulier voulu. Par exemple, quand le goût de menthe prononcé du menthol est souhaité, une combinaison d'une grande quantité de menthol avec une quantité relativement faible de rafraîchissants à base de succinate conformes à la présente invention peut être souhaitée. D'autres combinaisons potentielles de rafraîchissants primaires avec un ou plusieurs composants rafraîchissants secondaires sont à la portée de l'homme du métier.

Généralement, le taux de composant rafraîchissant secondaire dans la composition rafraîchissante selon la présente invention est d'environ 0,05 % en poids à environ 95 % en poids, de préférence d'environ 0,1 % en poids à environ 70 % en poids, et plus préférentiellement encore d'environ 0,5 % en poids à environ 50 % en poids, par rapport au poids total de la composition. En particulier, les compositions rafraîchissantes sont faites en mélangeant les rafraîchissants primaires et secondaires, de manière conventionnelle.

Certaines compositions selon la présente invention

sont illustrées dans les exemples suivants.

**Procédure expérimentale pour les exemples :**

Pour chacun des exemples 1 à 10 qui suivent, un panel  
5 de dégustation composé de 10 à 12 personnes a goûté les  
produits. Les dégustateurs avaient été instruits d'avoir à  
donner des informations sur l'effet rafraîchissant et tout  
goût désagréable, et de fournir tout commentaire qu'ils  
pouvaient avoir. Les résultats suivants ont été obtenus à  
10 partir de ces essais.

**Exemple 1 : Bonbon dur**

Une formulation de bonbon dur a été préparée à partir  
de 120 grammes de sucre, 30 grammes d'eau, 80 grammes de  
sirop de glucose et 0,1 % en poids, par rapport au poids de  
15 la composition, d'arôme de cannelle (formule témoin). La  
formulation a été divisée en trois parties. 0,05 % en poids,  
par rapport au poids de la composition, de monométhyl  
succinate a été ajouté à l'une des formulations de bonbon  
dur, et 0,05 % en poids, par rapport au poids de la  
20 composition d'une composition rafraîchissante disponible  
commerciallement (WS3<sup>tm</sup> de Wilkinson-Sword) a été ajoutée à  
l'autre formulation de bonbon dur aux fins de comparaison.

Le jury a trouvé que la formulation de bonbon dur  
contenant le monométhyl succinate fournissait un effet  
25 rafraîchissant plaisant, de longue durée, tandis qu'aucun  
effet rafraîchissant n'était observé dans le témoin. Aucune  
saveur de menthe n'a été remarquée par le jury de  
dégustation. La formulation de bonbon dur contenant le WS3<sup>tm</sup>  
a également fourni un effet rafraîchissant, bien que le jury  
30 de dégustation ait conclu que l'effet rafraîchissant du WS3<sup>tm</sup>

se manifestait dans une région différente de la bouche et de la gorge que l'effet rafraîchissant du monomenthyl succinate selon l'invention.

**Exemple 2 : Comprimés pressés**

5 Du dextrose Royal T<sup>tm</sup> (sucre pour compression) a été comprimé en deux comprimés, l'un contenant simplement du dextrose (témoin) et l'autre contenant 0,1 % en poids de monomenthyl succinate. Le jury de dégustation a remarqué un effet rafraîchissant plaisant pour le comprimé contenant le  
10 monomenthyl succinate et aucun effet rafraîchissant pour le comprimé témoin à base de dextrose.

**Exemple 3 : Produit de rinçage dentaire**

Quatre échantillons d'une formulation de produit de rinçage dentaire ayant la composition suivante ont été  
15 testés:

Chlorure de cétyl pyridinium	0.757 grammes
Saccharinate de sodium	1.75 grammes
Tween <sup>tm</sup> 80	0.5 fluid ozs (1.48 E-05 m <sup>3</sup> )
D&C Vert#5 (solution à	
0.1 % dans le propylène glycol)	0.8 fluid ozs (2.36 E-05 m <sup>3</sup> )
D&C Jaune # 10 (solution à	
0.1 % dans le propylène glycol)	0.2 fluid ozs (0.59 E-05 m <sup>3</sup> )
Arôme N&A Mint Blend	
(solution à 0.2 %)	0.25 fluid ozs (0.74 E-05 m <sup>3</sup> )
25 Alcool spécialement dénaturé	31.0 fluid ozs (91.67 E-05 m <sup>3</sup> )

Ces ingrédients ont été mélangés jusqu'à dissolution et ensuite 96 fluid ozs (283.87 E - 05 m<sup>3</sup>) d'eau ont été ajoutés pour fournir une formulation de rinçage de bouche.  
30 Les composés rafraîchissants ont alors été ajoutés à cette

formulation dans les quantités spécifiées ci-dessous.

Les quatre formulations de rinçage de bouche testées étaient les suivantes : une ne contenait pas d'additif (témoin), une autre contenait .004 % en poids de monomenthyl succinate, une autre contenait .004 % en poids de WS3<sup>tm</sup>, et la dernière contenait .002 % en poids de monomenthyl succinate et .002 % en poids de WS3<sup>tm</sup>. Le jury de dégustation a noté un effet rafraîchissant dans les trois compositions, bien que le jury ait conclu que chacun des quatre échantillons de produits de rinçage dentaire présentaient un goût différent et que l'effet rafraîchissant du monomenthyl succinate se manifestait dans une région différente de la bouche et de la gorge que l'effet rafraîchissant du WS3<sup>tm</sup> et du produit de rinçage. Les effets rafraîchissants du monomenthyl succinate de l'arôme de menthe du produit de rinçage et du WS3<sup>tm</sup> ont été trouvés être complémentaires dans le quatrième échantillon qui contenait les trois produits rafraîchissants.

**Exemple 4 : Produit de rinçage dentaire contenant du monomenthyl succinate de sodium**

Les quatre mêmes formulations de rinçage dentaire telles que préparées à l'exemple 3 ont été testées du point de vue du goût, à l'exception du fait que le monomenthyl succinate de sodium avait été substitué au monomenthyl succinate, dans les mêmes quantités. Le jury de dégustation a trouvé que les produits de rinçage de bouche contenant le monomenthyl succinate de sodium présentaient une sensation rafraîchissante de longue durée, plaisante, sans amertume. Le jury de dégustation a également noté que la sensation de rafraîchissement du monomenthyl succinate de sodium était

perçue à un point légèrement en avant du point dans la bouche et dans la gorge où la sensation rafraîchissante du monomenthyl succinate avait été perçue dans les tests de goût effectués à l'exemple 3. Le monomenthyl succinate de sodium a également été jugé comme possédant un effet rafraîchissant complémentaire quand il était combiné avec le produit WS3<sup>tm</sup>.

**Exemple 5 : Boisson carbonatée**

Quatre échantillons chacun de boisson carbonatée à base de citron et de citron vert ont été préparées, l'un sans additif (témoin), un autre avec .004 % en poids de monomenthyl succinate, un autre avec .004 % en poids de WS3<sup>tm</sup> et le dernier avec .002 % en poids de monomenthyl succinate et .002 % en poids de WS3<sup>tm</sup>. La formulation de boisson carbonatée était la suivante, les parties étant exprimées en parties en poids :

Sirop de glucose à haute teneur en fructose	96.00 parties
Eau	28.90 parties
Benzoate de sodium (solution à 25% poids/poids dans l'eau)	0.50 parties
Acide citrique (solution à 50% poids/poids dans l'eau)	2.30 parties
Arôme N&A citron-citron vert	0.30 parties

La boisson carbonatée a été formulée en combinant les trois premiers ingrédients et en les mélangeant vigoureusement, en ajoutant la solution d'acide citrique et en mélangeant de nouveau, puis en ajoutant l'arôme afin d'obtenir le sirop pour boisson. Une partie de ce sirop pour boisson a alors été combinée avec cinq parties d'eau carbonatée afin de produire la boisson carbonatée. Les

composés rafraîchissants ont alors été mélangés dans les boissons carbonatées dans les quantités spécifiées ci-dessus.

Le jury de dégustation a conclu que les échantillons contenant le monomenthyl succinate et le WS3<sup>tm</sup> fournissaient un effet rafraîchissant et que l'effet rafraîchissant du monomenthyl succinate se manifestait dans une région différente de la bouche et de la gorge que l'effet rafraîchissant du WS3<sup>tm</sup>. De plus, l'effet rafraîchissant du monomenthyl succinate a été trouvé plaisant, sans goût de menthe, et de longue durée. En outre, la combinaison de monomenthyl succinate avec le WS3<sup>tm</sup> a été jugée fournir un effet rafraîchissant complémentaire, puisque différentes régions de la bouche et de la gorge ont été affectées par les produits rafraîchissants respectifs.

**Exemples 6-8 : Boissons alcoolisées**

Trois boissons alcoolisées différentes ont été préparées en utilisant 17.00 grammes de sirop de glucose à haute teneur en fructose, 140.89 grammes d'eau et 21.05, 42.11 et 84.22 grammes d'alcool de titre 190 de façon à obtenir des boissons alcoolisées de titre en alcool égal respectivement à 20, 40 et 80. Aux échantillons de chacune des trois boissons alcoolisées a été ajouté 0.07 % en poids de monomenthyl succinate. Un effet rafraîchissant a été noté dans les boissons ayant un titre en alcool de 20 et 40 contenant le monomenthyl succinate mais pas dans la boisson ayant un titre de 80.

De ce fait, un nouvel échantillon de boisson de titre en alcool égal à 80 a été préparé, en utilisant une concentration plus élevée de monomenthyl succinate et, à ce niveau de plus haute concentration, un effet rafraîchissant



plaisant, et de longue durée a été observé par le jury de dégustation. De plus, le jury de dégustation a conclu que le monomenthyl succinate augmentait la sensation gustative de l'alcool dans toutes les boissons alcooliques et, de ce fait, les boissons alcooliques de titre 20, 40 et 80 incluant du monomenthyl succinate étaient perçues chacune au niveau du goût comme si leur contenu en alcool était plus élevé que la boisson témoin correspondante ayant la même teneur en alcool mais pas de composé rafraîchissant.

**Exemple 9 : Chewing-gum**

Une gomme base conventionnelle a été utilisée pour cet exemple. A cette base de chewing-gum a été ajouté 1.0 % en poids d'arôme de mélange de fruits rouges. Ensuite, à l'un des échantillons de chewing-gum a été ajouté 0.30 % en poids de monomenthyl succinate. Le jury de dégustation a remarqué dans le chewing-gum contenant du monomenthyl succinate un effet rafraîchissant agréable, de longue durée, à l'arrière de la bouche et de la gorge. De plus, aucun goût de menthe n'était perceptible.

**Exemple 10 : Bonbon sans sucre**

Des bonbons coulés sans sucre à base de sorbitol ont été préparés en chauffant un kilo de sirop de sorbitol à 170°C, en refroidissant le sirop de sorbitol à 135°C, en ajoutant 12 grammes d'acide citrique tout en agitant et en refroidissant cette composition jusqu'à 110°C. A cet instant, 20 grammes de poudre de sorbitol et l'aromatisant incluant 0.05 % en poids, par rapport au poids de la composition, de monomenthyl succinate, ont été ajoutés à la formulation de bonbon sans sucre tout en mélangeant lentement. Finalement, les bonbons ont été coulés et laissés durcir.

Le jury de dégustation a trouvé que la formulation de bonbon dur sans sucre contenant du monomenthyl succinate fournissait un effet rafraîchissant agréable et de longue durée.

5                    **Exemples 11-14 et exemples comparatifs A-B**

Utilisation du monomenthyl succinate dans les filtres de cigarettes, en combinaison avec le menthol dans le tabac.

10                    Les jongs de tabac de quelques cigarettes internationales standard et de cigarettes connues sous le nom de "flue-cured" ont reçu chacun une injection de 20 µl d'une solution à 10 % de cristaux de menthol dans l'éthanol. Les cigarettes dans lesquelles a été injecté le menthol ont alors été divisées en cinq lots. 20 µl, 30 µl, 40 µl et 50 µl d'une solution à 1 % de monomenthyl succinate dans la triacétine  
15                    ont été injectés dans les filtres des quatre premiers lots de cigarettes, le cinquième lot étant utilisé comme témoin. Chaque lot de cigarettes comprenait un témoin ne comportant ni menthol ni monomenthyl succinate, une cigarette incluant seulement du menthol, une cigarette incluant seulement du  
20                    monomenthyl succinate, et une cigarette incluant à la fois du menthol et du monomenthyl succinate.

Un panel de fumeurs experts (PFE) ont allumé, fumé et testé chaque lot des cigarettes d'essai et ont trouvé qu'à un taux de 0.2 µl de monomenthyl succinate et en l'absence  
25                    de menthol, il n'y avait pas d'effet rafraîchissant. A 0.3 µl de monomenthyl succinate et en l'absence de menthol, un effet rafraîchissant léger a été noté. A un taux de 0.4 µl de monomenthyl succinate, un effet rafraîchissant élevé avec un arrière-goût rafraîchissant a été noté par le PFE. A un taux  
30                    de 0.5 µl de monomenthyl succinate, l'effet rafraîchissant

a encore paru plus évident au PFE et aucune augmentation de la note parfumée de la menthe du menthol n'a été notée. Cependant, une augmentation mineure de l'irritation a été observée par le PFE à ce niveau de monomenthyl succinate.

5 Le PFE a conclu que le monomenthyl succinate injecté dans le filtre des cigarettes avait un effet rafraîchissant sur la fumée et procurait un caractère rafraîchissant persistant dans la bouche sans altérer de façon significative la note aromatisante du menthol dans le tabac.

10 **Exemple 15 : utilisation de monomenthyl succinate avec l'agent rafraîchissant WS3<sup>tm</sup> dans les filtres et du menthol dans le jonc de tabac**

15 Les jongs de tabac de cigarettes choisies comme dans les exemples 1 à 4 ci-dessus ont reçu une injection de 20 µl d'une solution à 10 % de cristaux de menthol dans l'éthanol. Les cigarettes ayant subi une injection de menthol ont été divisées en deux lots. 45 µl d'une solution à 1 % de monomenthyl succinate dans la triacétine et 15 µl d'une solution à 1 % de WS3<sup>tm</sup> dans la triacétine ont été injectés  
20 dans le filtre d'un lot des cigarettes contenant le menthol.

Le PFE a observé un effet rafraîchissant intense et une légère amélioration des notes de parfum aromatique et de menthe du menthol, en comparaison du témoin contenant le menthol. Aucune augmentation de l'irritation n'a été  
25 observée. Le panel a conclu qu'à ces taux d'utilisation, un effet synergique existait entre les deux agents rafraîchissants.

**Exemples 16-17**

**Le monomenthyl succinate dans le tabac à mâcher et le**  
30 **tabac à priser**

0.08 % et 0.12 % en poids de monomenthyl succinate ont été ajoutés, par injection, à du tabac à mâcher en utilisant une seringue de chromatographie à gaz de 10 µl et les mêmes niveaux de monomenthyl succinate ont été ajoutés à du tabac à chiquer, par atomisation en utilisant un atomiseur mince.

Chaque échantillon de tabac a été gardé dans la bouche des membres du PFE pour une période de test d'une minute, après quoi la bouche a été nettoyée avec de l'eau pure et une période d'attente de cinq minutes a été observée avant de recommencer une nouvelle évaluation.

A un taux de 0.08 % en poids, un effet rafraîchissant a été observé par le PFE après une période de 2-3 minutes. A 0.12 % en poids, une intensité encore plus forte de rafraîchissement a été observée approximativement deux minutes après que le tabac ait été retiré de la bouche, et l'intérieur de la bouche a été jugé comme étant plus propre. Egalement, le PFE a conclu qu'un arrière-goût rafraîchissant plus agréable était présent. L'arrière-goût a duré jusqu'à cinq minutes suivant l'élimination du tabac de la bouche.

**Exemples 18-19 : Utilisation du monomenthyl succinate dans le papier des bouts filtre des cigarettes indonésiennes**

10 µl et 20 µl d'une solution à 1 % de monomenthyl succinate dans la triacétine ont été distribués sous la forme d'un film mince appliqué avec une brosse souple sur le premier tiers de l'extrémité destinée à être en contact avec la bouche, du papier pour bout filtre de différents types de cigarettes "kretek" obtenues du marché indonésien.

A 0.10 µl de monomenthyl succinate, le PFE a observé un effet légèrement rafraîchissant sur les lèvres après 2-3

minutes suivant l'insertion de la cigarette kretek dans la bouche. A 20 µl, un effet refroidissant associé avec un caractère rafraîchissant a commencé approximativement une minute après l'insertion de la cigarette kretek dans la bouche et a duré jusqu'à cinq minutes sur les lèvres et dans la partie intérieure de la bouche. Le PFE a conclu que le monomenthyl succinate avait un effet qui pouvait être efficace pour retenir un caractère propre et rafraîchissant sur les lèvres et dans la cavité intérieure de la bouche, quand il est appliqué sur l'extrémité destinée à entrer en contact avec la bouche d'une cigarette kretek.

Ces exemples ont été donnés aux seules fins d'illustration et de description et ne peuvent être interprétés comme limitant la portée de l'invention de quelque manière que ce soit. La portée de l'invention doit être déterminée d'après les revendications ci-après annexées.

**REVENDEICATIONS**

1. Composition sélectionnée parmi les produits topiques pour humains et animaux, les produits de soin oral, les produits de soin nasal, les articles de toilette, les  
5 filtres, les papiers combustibles et les feuilles d'enrobage pour produits de tabac à fumer, les produits de tabac à mâcher, les produits de tabac à chiquer, les produits de tabac à priser, et le chewing-gum, qui comprend un produit de base et une quantité efficace d'un agent rafraîchissant  
10 choisi parmi le monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate, les sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate et leurs mélanges.

2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les produits sont choisis parmi les produits  
15 topiques pour humains et animaux, les produits de soin oral, les produits de soin nasal et les articles de toilette.

3. Composition selon la revendication 1, dans laquelle les produits sont choisis parmi les produits de tabac à mâcher, les produits de tabac à chiquer et les  
20 produits de tabac à priser, et les filtres des produits de tabac à fumer.

4. Produit ingestible pour les humains et les animaux, choisi dans le groupe des articles de boulangerie, des produits laitiers, des glaces de fruits, des produits de  
25 confiserie, des confitures, des gelées, des gélatines, des puddings, des aliments pour animaux, des pastilles, des mélanges contre la toux, des décongestionnants, des anti-irritants, des antacides, des préparations anti-indigestion, des analgésiques oraux, des comprimés de confiserie pressés,  
30 des bonbons durs de sucres cuits, des chewing-gums, des

bonbons à base de pectine, des bonbons à mâcher, des bonbons  
fourrés, des fondants, des pâtes dentifrice, des produits de  
rinçage de la bouche, des rafraîchissants d'haleine, des  
boissons carbonatées, des eaux minérales, des mélanges en  
5 poudre pour boissons, des boissons non-alcooliques, des  
boissons alcooliques et des boissons distillées, qui comprend  
un produit de base et une quantité efficace d'un agent  
rafraîchissant sélectionné dans le groupe du monomenthyl  
succinate, des sels de métaux alcalins du monomenthyl  
10 succinate, des sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl  
succinate et de leurs mélanges, à condition que quand ledit  
produit ingestible est choisi dans le groupe des boissons  
alcooliques et des boissons distillées, la quantité d'agent  
rafraîchissant est de 0.001 % à 1.0 % en poids, par rapport  
15 au poids total du produit ingestible.

5. Produit selon la revendication 4, dans lequel le  
produit ingestible est un aliment choisi parmi les produits  
de pâtisserie, les produits laitiers, les glaces de fruits,  
les produits de confiserie, les bonbons et confiseries sans  
20 sucre, les confitures, les gelées, les produits à base de  
gélatine, les puddings et les produits alimentaires pour  
animaux.

6. Produit selon la revendication 4, dans lequel le  
produit ingestible est choisi parmi les pastilles, les  
25 mélanges contre la toux, les décongestionnants, les anti-  
irritants, les antacides, les préparations anti-indigestion  
et les analgésiques oraux.

7. Produit selon la revendication 4, dans lequel le  
produit ingestible est choisi parmi les comprimés de  
30 confiserie pressés, les bonbons durs aux sucres cuits, les

chewing-gums, les bonbons à base de pectine, les bonbons à mâcher, les fondants, les bonbons durs aux sucres cuits sans sucre, les bonbons à base de pectine sans sucre, les bonbons à mâcher sans sucre, les bonbons fourrés sans sucre, les pâtes dentifrice, les produits de rinçage de la bouche, les rafraîchissants d'haleine, les boissons alcooliques, les boissons carbonatées, les eaux minérales, les mélanges en poudre pour boissons, les boissons non-alcooliques et les boissons distillées.

8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant de 0.001 à 1.0 % en poids d'agent rafraîchissant par rapport au poids total du produit.

9. Composition aromatisante comprenant de 1 à 80 % en poids d'un agent rafraîchissant choisi dans le groupe du monométhyl succinate, des sels de métaux alcalins du monométhyl succinate, des sels alcalino-terreux du monométhyl succinate et leurs mélanges, et 20 à 99 % en poids d'un diluant aromatisant qui comprend au moins un agent aromatisant choisi dans le groupe des arômes de fruits, des huiles d'herbes, des sirops sucrants ou édulcorants, des sirops aromatisants et des huiles aromatisantes.

10. Composition aromatisante selon la revendication 9, comprenant de 5 à 50 % en poids d'agent rafraîchissant et de 50 à 95 % de diluant aromatisant.

11. Composition aromatisante selon l'une ou l'autre des revendications 9 et 10, dans laquelle le diluant aromatisant comprend en outre un solvant polaire choisi parmi l'éthanol, l'acétate d'éthyle, le propylène glycol, l'alcool isopropylique et la glycérine.

12. Composition aromatisante selon l'une quelconque

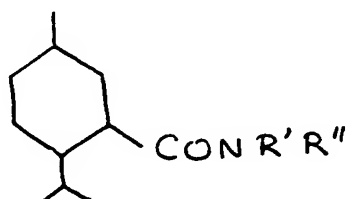


des revendications 1 à 11, qui comprend en outre au moins un composé rafraîchissant secondaire.

13. Composition rafraîchissante comprenant une quantité efficace d'au moins un agent rafraîchissant primaire choisi dans le groupe du monomenthyl succinate, des sels de métaux alcalins du monomenthyl succinate et des sels de métaux alcalino-terreux du monomenthyl succinate, et au moins un composé rafraîchissant secondaire.

14. Composition rafraîchissante selon l'une ou l'autre des revendications 12 et 13, dans laquelle le composé rafraîchissant secondaire est choisi dans le groupe du menthol, des carboxamides, des cétales, de l'acétate de menthyle, du lactate de menthyle, du 3-menthoxypropane-1,2 diol et de leurs mélanges.

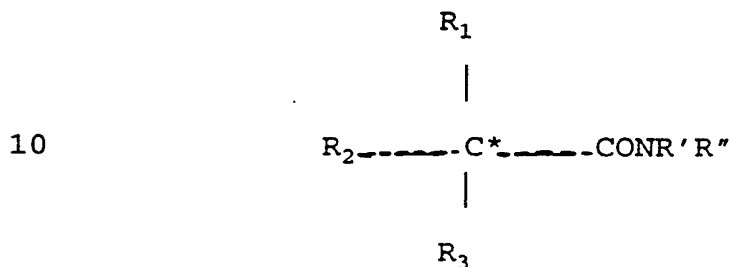
15. Composition rafraîchissante selon la revendication 14, dans laquelle le composé rafraîchissant à base de carboxamide est choisi parmi les produits répondant à la formule



dans laquelle  $\text{R'}$ , quand il est pris séparément, est l'hydrogène ou un radical aliphatique contenant jusqu'à 25 atomes de carbone ;  $\text{R''}$  quand il est pris séparément est un groupe hydroxy, un radical aliphatique contenant jusqu'à 25 atomes de carbone, à la condition que quand  $\text{R'}$  est l'hydrogène,  $\text{R''}$  peut également être un radical aryle ayant jusqu'à 10 atomes de carbone et choisi parmi les groupes phényle substitué, phénalkyle, phénalkyle substitué,

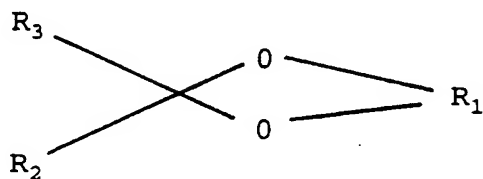
naphtyle, naphtyle substitué et pyrydyle ; et R' et R'', quand ils sont pris ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont attachés, représentent un groupe cyclique ou hétérocyclique ayant jusqu'à 25 atomes de carbone ;

5 les carboxamides acycliques tertiaires et secondaires répondant à la formule :



dans laquelle R' et R'', quand ils sont pris séparément, sont  
 15 chacun l'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ou un groupe hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> et procurent un total de pas plus de 8 atomes de carbone, à la condition que quand R' est l'hydrogène, R'' peut également être un radical alkylcarboxyalkyle ayant jusqu'à 6 atomes de carbone ; R' et  
 20 R'', quand ils sont pris ensemble, représentent un groupe alkylène ayant jusqu'à 6 atomes de carbone, les extrémités opposées duquel groupe sont attachées à l'atome d'azote de l'amide afin de former un hétérocycle azoté, la chaîne carbonée duquel peut éventuellement être interrompue par  
 25 l'oxygène ; R<sub>1</sub> est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ; et R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> sont chacun un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> ; avec les conditions que (i) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, et R<sub>3</sub>, fournissent ensemble un total d'au moins 5 atomes de carbone, (ii) quand R<sub>1</sub> est l'hydrogène, R<sub>2</sub> est un groupe alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et R<sub>3</sub> est un  
 30 groupe alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> et au moins l'un des radicaux R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> est branché, et leurs mélanges.

16. Composition rafraîchissante selon la revendication 14, dans laquelle le composé rafraîchissant à base de cétal est choisi parmi les produits répondant à la formule :



dans laquelle  $R_1$  représente un radical alkylène en  $C_2 - C_6$  ayant au moins un, mais pas plus de trois, groupe(s) hydroxyle, et soit  $R_2$  et  $R_3$  indépendamment l'un de l'autre représentent un groupe alkyle en  $C_1 - C_{10}$  qui est optionnellement substitué par un à trois radicaux choisis notamment parmi les groupes hydroxyle, amino, halogène, cycloalkyle en  $C_5 - C_7$ ; aryle en  $C_6 - C_{12}$ , avec la condition que le total des atomes de carbone de  $R_2$  et  $R_3$  n'est pas moins que 3, ou  $R_2$  et  $R_3$  ensemble représentent un radical alkylène qui, ensemble avec l'atome de carbone qui porte les radicaux  $R_2$  et  $R_3$ , forment un noyau à 5-7 atomes, éventuellement substitué par des groupes alkyle en  $C_1 - C_6$ .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 A61K7/00 A23L1/226 A24B15/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 A61K A23L A24B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 157 384 A (H. R. WATSON ET AL) 5 June 1979	1,2,4-8
Y	see claims 1-15 see column 2, line 28 - line 64 see column 6, line 32 - column 7, line 19 see column 9, line 1 - line 61 ---	12-16
Y	WO 93 25177 A (THE PROCTER & GAMBLE CO) 23 December 1993 see claims 1-12 see page 28, line 1 - page 29, line 14 ---	12-16
X	US 3 111 127 A (C. H. JARBOE) 19 November 1963 cited in the application	1,3,8-11
Y	see the whole document ---	2,4-7, 12-16
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 December 1996

Date of mailing of the international search report

10.01.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Siatou, E

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01333

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93 23005 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 November 1993 cited in the application see claims 1-10 see page 9, line 8 - page 12, line 7 ---	2,4-7, 12-16
A	DE 26 08 226 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 8 September 1977 cited in the application see the whole document -----	1-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01333

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4157384	05-06-79	US-A- 4059118 US-A- 4033994	22-11-77 05-07-77
-----	-----	-----	-----
WO-A-9325177	23-12-93	AU-A- 4530493 CA-A- 2123794 EP-A- 0644749	04-01-94 23-12-93 29-03-95
-----	-----	-----	-----
US-A-3111127	19-11-63	NONE	
-----	-----	-----	-----
WO-A-9323005	25-11-93	AU-A- 4116993 CA-A- 2134977 CN-A- 1084387 EP-A- 0641187 FI-A- 945411 JP-T- 7506868 NO-A- 944377 US-A- 5451404	13-12-93 25-11-93 30-03-94 08-03-95 17-11-94 27-07-95 17-01-95 19-09-95
-----	-----	-----	-----
DE-A-2608226	08-09-77	FR-A- 2342057 JP-A- 52105223 NL-A- 7702074	23-09-77 03-09-77 30-08-77
-----	-----	-----	-----

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Derr Internationale No  
PCT/FR 96/01333

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/00 A23L1/226 A24B15/34

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K A23L A24B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 4 157 384 A (H. R. WATSON ET AL) 5 Juin 1979	1,2,4-8
Y	voir revendications 1-15 voir colonne 2, ligne 28 - ligne 64 voir colonne 6, ligne 32 - colonne 7, ligne 19 voir colonne 9, ligne 1 - ligne 61 ---	12-16
Y	WO 93 25177 A (THE PROCTER & GAMBLE CO) 23 Décembre 1993 voir revendications 1-12 voir page 28, ligne 1 - page 29, ligne 14 ---	12-16
X	US 3 111 127 A (C. H. JARBOE) 19 Novembre 1963 cité dans la demande	1,3,8-11
Y	voir le document en entier ---	2,4-7, 12-16
	---	-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  9 Décembre 1996	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  10.01.97
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Siatou, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der e Internationale No  
PCT/FR 96/01333

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 93 23005 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 25 Novembre 1993 cité dans la demande voir revendications 1-10 voir page 9, ligne 8 - page 12, ligne 7 ---	2,4-7, 12-16
A	DE 26 08 226 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 8 Septembre 1977 cité dans la demande voir le document en entier -----	1-16



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation Internationale No

PCT/FR 96/01333

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4157384	05-06-79	US-A- 4059118 US-A- 4033994	22-11-77 05-07-77
-----	-----	-----	-----
W0-A-9325177	23-12-93	AU-A- 4530493 CA-A- 2123794 EP-A- 0644749	04-01-94 23-12-93 29-03-95
-----	-----	-----	-----
US-A-3111127	19-11-63	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
W0-A-9323005	25-11-93	AU-A- 4116993 CA-A- 2134977 CN-A- 1084387 EP-A- 0641187 FI-A- 945411 JP-T- 7506868 NO-A- 944377 US-A- 5451404	13-12-93 25-11-93 30-03-94 08-03-95 17-11-94 27-07-95 17-01-95 19-09-95
-----	-----	-----	-----
DE-A-2608226	08-09-77	FR-A- 2342057 JP-A- 52105223 NL-A- 7702074	23-09-77 03-09-77 30-08-77
-----	-----	-----	-----